

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПРОБАХ ВОДЫ И ИЛА, ОТОБРАННЫХ В РАЙОНЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА (Херсонская область)

О.Н.Филина¹, И.М.Лукашенко², Г.А.Калинкевич², Е.С.Бродский²,
Н.А.Клюев², М.С.Брагар¹

¹Херсонская областная санитарно-эпидемиологическая станция,
325000, г. Херсон, ул. Проф. Уварова, д.3

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
117071, г. Москва, Ленинский пр.,33

Филина Ольга Николаевна - аспирантка Херсонского государственного технического университета.
Автор 5 работ.

Лукашенко Инна Михайловна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭ и Э им. А.Н.Северцова РАН.
Область научных интересов: экологическая химия, масс-спектрометрия.
Автор более 100 научных работ.

Калинкевич Галина Александровна - кандидат химических наук, ведущий инженер лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭ и Э им. А.Н.Северцова РАН.
Область научных интересов: экологическая химия, масс-спектрометрия.
Автор более 60 научных работ.

Бродский Ефим Соломонович - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭ и Э им.А.Н.Северцова РАН.
Область научных интересов: экологическая и аналитическая химия, масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия.
Автор 4 монографий и более 300 научных работ.

Клюев Николай Алексеевич - кандидат химических наук, заведующий лабораторией аналитической экотоксикологии ИПЭ и Э им. А.Н.Северцова РАН.
Область научных интересов: экологическая и аналитическая химия, органическая химия, масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия.
Автор более 400 научных работ.

Брагар Михаил Семенович - главный врач Херсонской областной санитарно-эпидемиологической станции.
Область научных интересов: санитарно-гигиенический контроль, экология.
Автор более 10 научных работ.

Методом хромато-масс-спектрометрии изучен состав проб воды и ила, отобранных в районе Херсонского целлюлозно-бумажного комбината (ХЦБК). Показано, что в состав органических загрязнений воды, наряду с обычными антропогенными загрязнителями - жирными кислотами, их эфирами и фталатами входят специфические кислородсодержащие соединения и терпеноиды, характерные для ХЦБК. Во всех пробах воды присутствуют хлорсодержащие органические соединения, основную часть которых составляют хлорбензолы. Концентрация их почти во всех пробах воды превышает ПДК. В состав органических загрязнений илов входит большая часть органических загрязнений, характерных и для воды. Однако хлорсодержащие соединения в них представлены в основном хлоралканами и хлоралкенами.

Известно, что промышленные стоки целлюлозно-бумажных комбинатов загрязняют окружающую среду токсичными хлорорганическими соединениями, главным образом хлоралканами, хлорированными ароматическими соединениями, хлорфенолами и даже полихлорированными диоксинами [1,2]. Источником появления хлорорганических соединений служит делигнификация консервированной древесины и стадия отбеливания древесной целлюлозной массы [3].

Настоящая работа посвящена изучению загрязнения окружающей среды в районе Херсонского целлюлозно-бумажного комбината (ХЦБК), расположенного в г.Цюрупинске. После очистных сооружений ХЦБК промстоки сбрасываются в р. Конка, впадающую в р.Днепр

Таблица 1

Характеристика проб воды и ила

Точка отбора	Вид пробы и место отбора
1 1И	Вода, ниже сброса ХЦБК, пляж р.Конка Ил
2 2И	Вода, сброс стоков ХЦБК, контрольный створ (р.Конка) Ил
3 3И	Вода, р.Конка, 1 км выше сброса ХЦБК Ил
4	Вода артезианская (водоснабжение г.Цюрупинска), скважина № 1.
5	Вода артезианская (г.Цюрупинск), скважина №2
6	Вода из сбросного канала очистных сооружений ХЦБК
6И	Ил
7 7И	Вода, пляж г.Цюрупинска (р.Конка) Ил

(водоемы рыбохозяйственного значения). Вода из них используется для производственного цикла на Цюрупинском и Голопристанском заводах по выращиванию мальков частиковых рыб.

Были отобраны пробы воды и ила в районе г.Цюрупинска Херсонской области. Отбор проб проводился в июле 1995 г. сотрудниками лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова РАН (г.Москва) и Херсонской областной станции Санэпиднадзора Украины (согласно ГОСТ 17.4.3.11-83; 17.4.4.02-84; 17.1.5.01-80 ГОСТРФ 11.12.92).

На рис.1 представлена карта-схема с указанием точек отбора, а в табл.1 приведены характеристики проб, отобранных в этих точках. Пробы отбирались в районе сброса промстоков и из сбросного канала очистных сооружений ХЦБК, а также из артезианских скважин, обеспечивающих водоснабжение г.Цюрупинска.

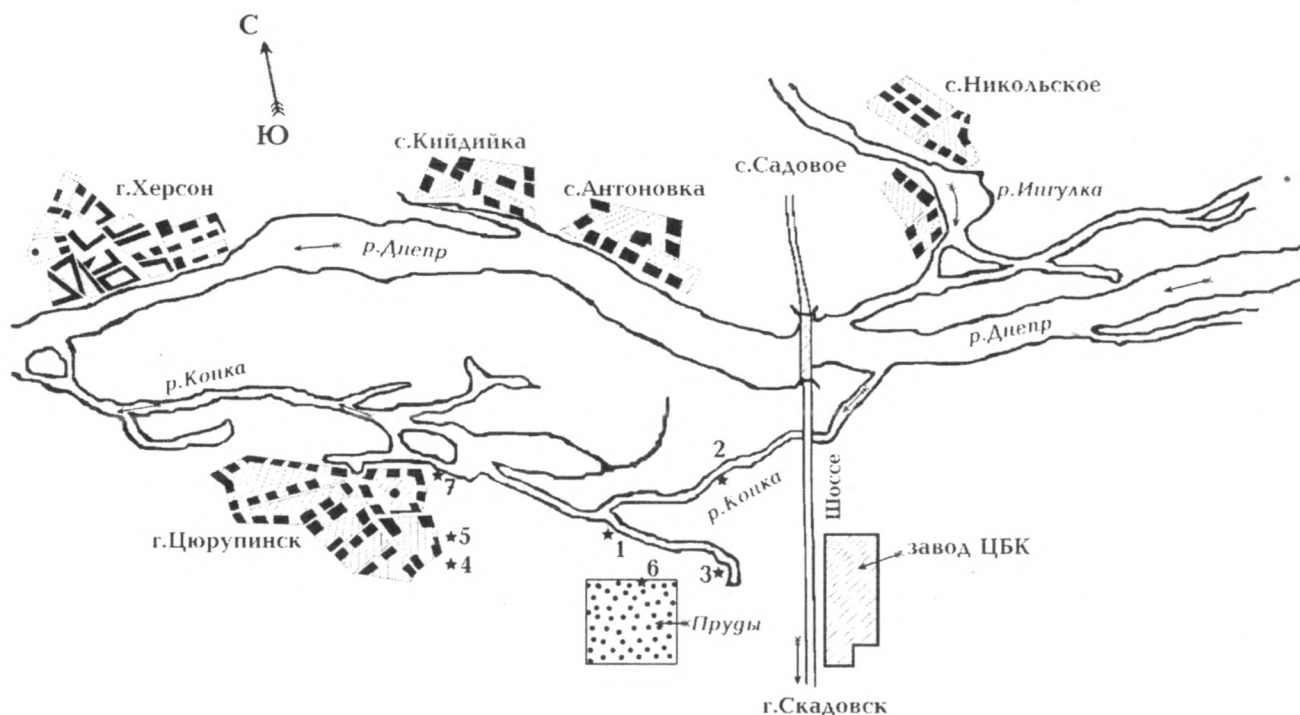


Рис.1. Схема отбора проб воды и ила в районе Херсонского целлюлозно бумажного комбината

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы воды анализировали по методике, аналогичной методам 524.2 и 625 USEPA [4]. К 1 л отобранной воды добавляли смесь внутренних стандартов: по 2 мкг D₁₈-дибутилфталата, D₁₀-

антрацена, D₇-7-α-бромнафталина, D₈-нафталина и 4-фторфенола в 0,1 мл ацетона. Пробы подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 1 и затем дважды экстрагировали 50 и 30 мл хлористого метилена. После этого

пробу подщелачивали 45%-м КОН и снова экстрагировали хлористым метиленом (2 x 30 мл). Объединенные экстракты сушили безводным сульфатом натрия, фильтровали, промывая осушитель 30 мл хлористого метилена, затем упаривали в колбе до объема в 3 мл.

Для контроля процедуры анализа параллельно проводили холостой опыт, экстрагируя 1 л дистиллированной воды с добавленной к нему смесью внутренних стандартов. Потери при пробоподготовке для используемых внутренних стандартов составляют 10-15%.

К пробам ила (10 г) добавляли по 5 мкг внутренних стандартов: п-третбутилфенола, п-иодтолуола, фенилдекана, дибромдифенилового эфира в 0.5 мл ацетона. Затем пробы заливали смесью ацетона (60 мл) и хлористого метилена (140 мл) и экстрагировали в течение часа на ультразвуковой установке. После этого в пробу добавляли безводный сульфат натрия и перемешивали еще час при обработке ультразвуком. Растворы фильтровали и фильтрат упаривали в колбе до объема 3 мл.

Экстракты анализировали на хромато-масс-спектрометрической системе, включающей газовый хроматограф Varian 3400, масс-спектрометрический детектор "ионная ловушка" Finnigan ITD-700 и систему обработки данных. Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка 30 м x 0.32 мм с неподвижной фазой HP-5, программирование температуры от 50°C (выдержка 2 мин) до 280°C со скоростью 10°C/мин, температура инжектора и интерфейса 240°C, ионизация электронным ударом при энергии электронов 70 эВ, сканирование масс-спектров от 45 до 450 а.е.м. со скоростью 1 спектр в 1 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка экспериментальных данных, полученных методом ХМС, включала анализ масс-спектров с использованием библиотечного поиска и их интерпретацию на основании спектро-структурных корреляций: запись селективных ионных масс-хроматограмм по отдельным ионам, специфичным для определяемых классов веществ; использование времен удерживания (индексов удерживания) и измерение изотопных отношений, характерных для определенных элементов, в частности галогенов [5,6,7]. Количественное определение осуществляли по площадям пиков определяемых компонентов на масс-хроматограммах по отно-

шению к площади соответствующего пика внутреннего стандарта. Предел обнаружения для разных классов органических соединений, определяемых в воде, составлял 0.01 мкг/л, для соединений, определяемых в илах, - от 0.01 до 0.05 мг/кг.

Проведенное исследование проб воды и ила показало, что в состав загрязнений входят соединения, традиционные для промышленных зон, а также специфические для промстоков целлюлозно-бумажных комбинатов.

Результаты анализа проб воды и ила приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Как видно из табл.2, в состав органических загрязнений изученных проб воды входят, в основном, кислородсодержащие соединения, такие как алифатические и ароматические спирты, альдегиды, кетоны, ароматические и жирные кислоты, а также их эфиры, фталаты, алкилфенолы и их производные. Наряду с указанными соединениями в исследуемых пробах воды присутствуют ароматические и алифатические углеводороды, а в ряде проб обнаружены терпеноиды. Во всех пробах воды отмечено присутствие хлорсодержащих соединений.

Следует отметить, что кислородсодержащими соединениями наиболее загрязнены пробы сточных вод. Так, в этих пробах в наибольшем количестве присутствуют алкилфенолы и их производные, причем в пробе 1, отобранной ниже сброса ХЦБК, и в пробе 3 обнаружены крезолы. Источником алкилфенолов и других кислородсодержащих соединений может являться ХЦБК. Так, в работе [8] показано, что в составе сбрасываемых вод бумажных комбинатов обычно присутствуют наряду с различными фенольными соединениями ингредиенты, относящиеся к классам альдегидов, кетонов, спиртов, жирных кислот и других кислородсодержащих соединений.

Обнаруженные во всех анализируемых пробах воды фталаты, н-алканы, ароматические углеводороды являются характерными антропогенными загрязнителями, наблюдаемыми практически в любых образцах воды. В качестве примера на рис.2 приведена характерная масс-хроматограмма алкилфталатов. Идентификация проводилась по временам удерживания (стандарт D₁₈-дибутилфталат), групповой характеристике (m/z 149) и полного масс-спектра, полученного на максимуме хроматографического пика. Подобным образом осуществлялась интерпретация структуры остальных загрязнителей.

Таблица 2

Состав органических загрязнений в пробах воды, отобранных в районе г.Цюрупинска, мкг/л

№ п/п	Наименование	Т.с.	1	2	3	4	5	6	7
1	Алкилбензолы	300-600	4,12	0,70	0,01	—	—	—	0,51
2	Нафталины и их производные	580-930	11,5	1,95	2,21	0,38	0,60	4,05	1,22
3	Фенантрен/Антрацен	1017	0,72	—	—	—	—	0,03	—
4	Триметилбицикло-(3, 1, 1)гептан-3-он	954	20,9	16,6	13,9	12,8	6,54	6,61	1,52
5	Гидроксиметокси-бензальдегид	834	43,6	13,2	84,2	—	—	—	0,20
6	2н-1-бензопиран-2-он	886	32,7	15,6	12,6	1,63	1,71	0,35	0,24
7	Бензойная кислота	479	1,6	—	0,3	—	—	—	—
8	2-гидрокси-фенилметиловый эфир бензойной кислоты	1155	142	102	346	96,7	100	29,1	14,8
9	Фталевый ангидрид	801	1,70	0,15	0,03	0,77	0,46	0,33	0,14
10	Алкилфенолы	500-700	46,2	0,38	10,2	0,34	1,16	0,41	—
11	Крезол	441	12,5	—	0,05	—	—	—	—
12	2, 6-Дитретбутил-4-метилфенол	890	8,14	0,23	6,1	—	—	—	—
13	Ароматические эфиры	1029, 1037	0,05	0,18	0,07	0,34	1,16	0,41	—
14	Жирные кислоты и их эфиры	300-1200	18,8	—	5,1	0,48	3,55	0,54	—
15	Метиловые и этиловые эфиры α-метиловых жирных кислот	800-1520	29,1	229	145	1,68	5,67	48,3	92,8
16	Фталаты, в том числе:	870-1700	12,7	18,5	26,4	21,9	24,3	5,92	18,9
	диметил-	872	0,24	0,07	0,02	0,44	0,13	0,24	0,14
	диэтил-	976	0,96	1,90	2,6	2,31	3,10	0,54	2,08
	дибутил-	1177	6,10	11,8	12,0	14,7	17,7	3,66	13,3
	ди-(2-этилгексил)-	1485	5,03	4,60	7,04	1,66	2,75	1,34	2,14
17	Третбутилфосфат	925	0,36	2,96	1,67	1,30	1,45	0,52	0,21
18	Трифенилфосфат	1593	0,11	0,67	0,50	0,52	0,61	0,36	0,06
19	Н-алканы C11 - C30	520-2000	256	137	122	106	372	182	70,7
20	Терпеноиды, в том числе:	400-1600	441	3,15	268	0,16	—	2,9	0,19
	сесквитерпены	650-1000	61,0	—	71,5	—	—	—	—
	смоляные кислоты	1000-160	145	0,89	98,9	—	—	2,9	—
21	Хлорсодержащие соединения, в том числе:		8,27	110	21,7	48,1	48,4	124	35,5
	три- и тетрахлорбутадиены	300-500	1,51	16,9	3,0	15,6	13,2	20,8	3,31
	ди- - гексахлорбензолы	380-430	3,03	82,7	15,0	28,4	32,4	93,8	29,1
	моно- - пентахлорнафталины	770-1190	1,02	3,91	1,21	0,53	0,42	2,53	1,04
	хлоралканы	300-1100	2,71	6,53	2,52	3,53	2,41	6,82	2,04

Интересно отметить, что в пробах воды, отобранных в районе сброса сточных вод ХЦБК, содержатся в значительных количествах различные терпеноиды, в том числе смоляные кислоты. В работе [8] показано, что длинноцепо-

чечные смоляные кислоты токсичны в концентрациях от 1 до 5 мг/л для различных рыб, а в концентрациях от 1 до 2 мг/л - для микрофлоры. Там же отмечено, что соли смоляных кислот ответственны за большинство пенистых стоков

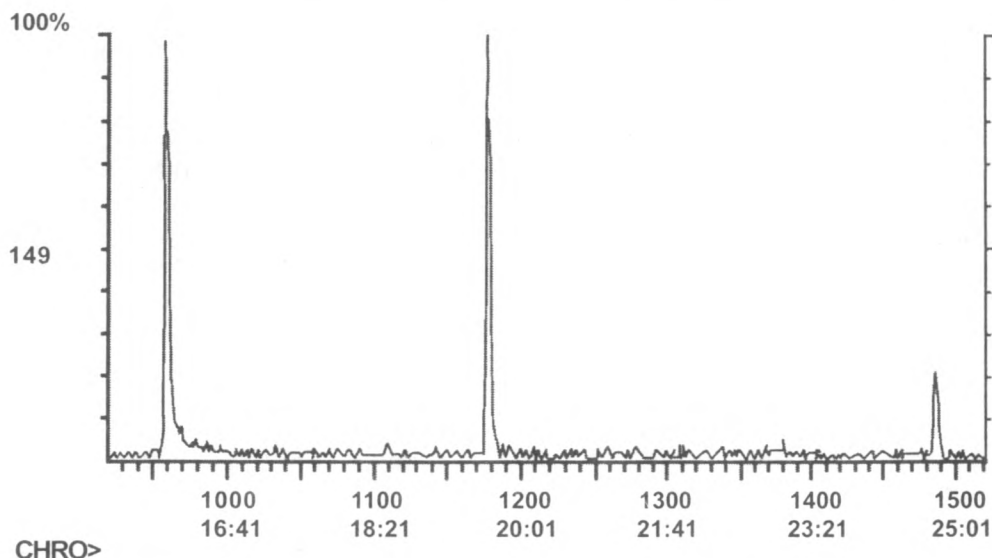


Рис.2. Масс-хроматограмма алкилфталатов в пробах воды, построенная по характеристическому пику m/z 149: 1-диэтилфталат, 2-дибутилфталат, 3-ди-(2-этилгексил)фталат

от бумажных комбинатов, а пена требует дополнительной очистки этих стоков, так как может распространяться на большие расстояния. Как следует из табл.2, концентрации смоляных кислот в исследуемых пробах воды являются достаточно высокими, хотя и не превышают указанные опасные концентрации. Терпеноиды практически отсутствуют в пробах артезианской воды.

Во всех пробах воды отмечено присутствие хлорсодержащих соединений (ХОС), основную часть которых составляют хлорбензолы (рис.3). Хлорбензолы были идентифицированы с использованием данных работы [9]. Использовались масс-хроматограммы по изотопным пикам молекулярных ионов (M^+), времена удерживания и изотопные соотношения в кластере M^+ . Наибольшее количество хлорбензолов в пробе

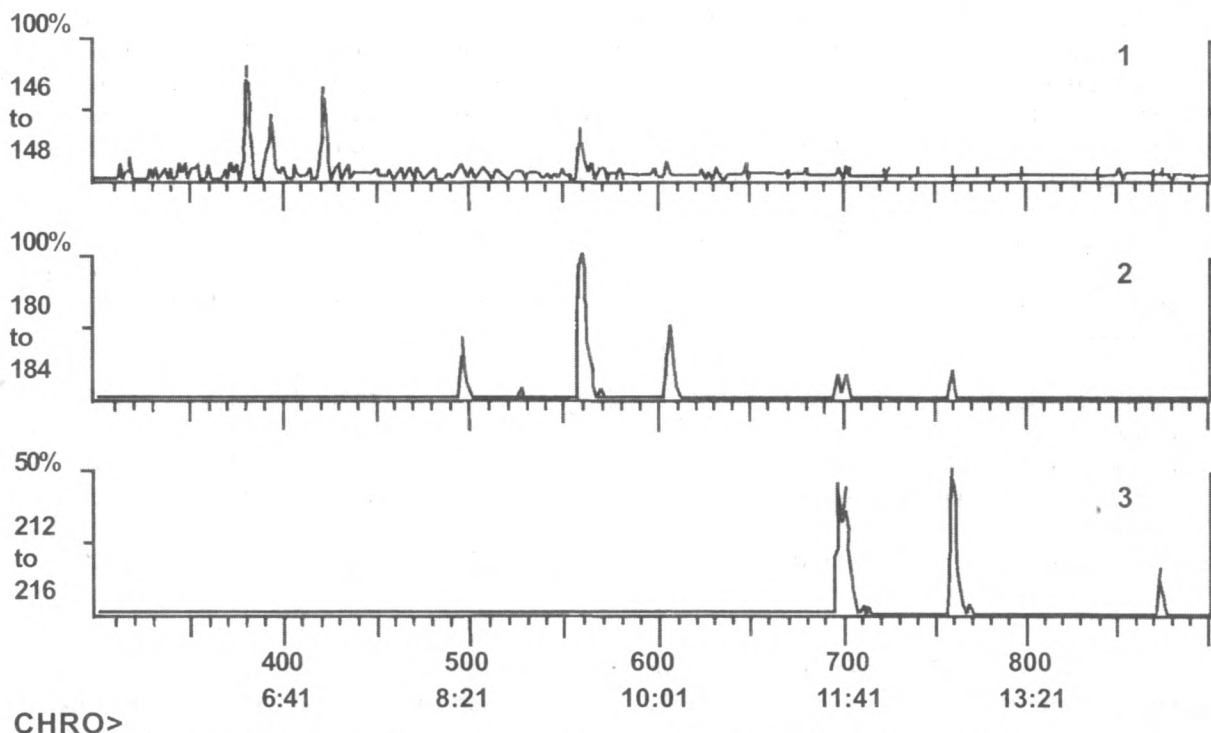


Рис.3. Масс-хроматограммы 1 - дихлорзамещенных бензолов (m/z 146-148), 2 - трихлорзамещенных (m/z 180-182) и 3 - тетрахлорзамещенных бензолов (m/z 212-216) (3), присутствующих в пробе артезианской воды, отобранной в точке 5

воды, отобранной из сбросного канала очистных сооружений ХЦБК. Концентрация дихлорбензола превышает ПДК (2 мкг/л) практически во всех пробах воды, концентрация 1,2,4-трихлорбензола превышает ПДК (30 мкг/л) в пробах воды (2 - сброс стоков ХЦБК) и (6 - вода из сбросного канала), в остальных случаях концентрация ХОС не превышает ПДК. Наряду с ароматическими хлорсодержащими соединениями в исследуемых пробах присутствуют хлоралканы.

Следует отметить, что состав ароматических хлорсодержащих соединений в анализиру-

емых пробах воды аналогичен тому, что наблюдалось в пробах воды, отобранных в тот же период времени в Каховском водохранилище и в низовьях р.Днепр [10], поэтому можно предположить, что источник ароматических хлорсодержащих соединений во всех указанных пробах один и тот же. Что касается хлоралканов, то их присутствие в анализируемых пробах может быть связано и с ХЦБК.

Состав органических загрязнений илов приведен в табл.3.

Таблица 3

Состав органических загрязнений илов, отобранных в районе г.Цюрупинска, мкг/л

№ п/п	Наименование	Т.с.	1И	2И	3И	6И	7И
	Алкилбензолы, в том числе:	180-500	4,77	—	7,86	0,58	1,48
1	ксилолы	182, 205	4,28	—	3,72	0,58	1,48
2	2-третбутил-4-метокси-фенол	681	1,29	0,37	0,90	1,10	0,94
3	2,6-дитретбутил-4-метилфенол	722	0,31	0,12	0,27	1,05	0,22
4	Триметилбицикло-(3, 1, 1)гептанон	881	4,49	4,80	4,37	3,33	16,1
5	Фенилметилловый эфир гексадекановой кислоты	1079	4,51	4,55	2,31	0,88	—
6	Жирные кислоты и их эфиры	270-1000	133	96,5	151	45,1	14,6
7	Фосфаты	741	16,9	8,11	13,7	10,5	5,06
8	1н-пирол-2, 5-дион	344	0,62	—	—	—	—
9	3-этил-4метил-1н-пирол-2, 5-дион	597	2,67	—	—	—	—
	Терпеноиды, в том числе:	670-940	12,3	10,8	10,6	0,64	5,36
10	сесквитерпены		0,27	4,45	0,46	0,18	—
11	Фталаты, в том числе:	800-1400	53,3	44,8	28,5	61,5	25,3
	диметил-	802	0,64	0,58	0,96	0,55	0,16
	диэтил-	886	3,73	2,72	2,37	2,40	0,62
	диизобутил-	1034	20,2	13,8	14,3	14,8	5,01
	дибутил-	1102	25,4	24,5	11,0	39,1	16,1
	ди-(2-этилгексил)-	1385	1,25	0,85	0,79	1,65	0,36
12	Н-алканы C11 - C30	520-2000	236	124	—	47,6	88,9
13	Хлорсодержащие соединения, в том числе:		33,1	51,2	70,6	3,20	28,2
	хлорацетилангидрид	328	5,78	15,6	—	—	8,68
	дихлорацетилхлорид	384	6,48	6,30	6,95	1,77	2,21
	оксибисдихлорметан	625	2,27	6,51	—	—	3,72
	хлоралканы	300-700	9,96	8,45	35,1	—	3,52
	хлоралкены	300-820	2,60	14,9	25,9	1,20	7,94

В состав органических загрязнений илов входит большая часть органических загрязнений, обнаруженных в пробах воды. Однако пробы илов отличаются по составу ХОС. В них практически нет хлорированных ароматических соединений, а в основном содержатся хлоралканы и хлоралкены. Это дает возможность

предположить, что источником загрязнений ароматическими хлорсодержащими соединениями аналогичных проб воды не является ХЦБК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен состав проб воды и ила, отобранных в районе ХЦБК. Показано, что в состав

органических загрязнений воды, наряду с обычными антропогенными загрязнителями, такими как алкилфталаты, ароматические и алифатические углеводороды, жирные кислоты, входят специфические кислородсодержащие соединения, характерные для ХЦБК, такие как алкилфенолы, альдегиды, кетоны, спирты. В пробах воды, отобранных в районе сброса ХЦБК, характерно присутствие терпеноидов, источником которых является ХЦБК.

Во всех пробах воды присутствуют хлорсодержащие соединения, основную часть кото-

рых составляют хлорбензолы. Наибольшее их количество в пробе воды, отобранной из сбросного канала очистных сооружений ХЦБК. Концентрация их практически во всех пробах воды превышает ПДК.

В состав органических загрязнений илов входит большая часть органических загрязнений, обнаруженных в пробах воды. Однако в них практически нет хлорсодержащих ароматических соединений, а в основном содержатся хлоралканы и хлоралкены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобрин В.С., Кузубова Л.И.. Опасные органические отходы (технология управления). Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1995. 122 с.
2. Brodsky E.S., Kluev N.A., Yufit S.S. Organohalogen Compounds, Submitted Papers, 17th Internat. Symposium Dioxin-97, August 25-29, Indianapolis, Indiana, USA, vol.32. P. 407-410.
3. Попова Н.М., Харук Е.В.. Консервирование древесины: проблемы, решения, экологические аспекты. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1991. 171 с.
4. US EPA - Method 625.
5. Бродский Е.С., Ключев Н.А.. Определение органических загрязнителей окружающей среды с помощью сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии// Экологическая химия. 1994. Т.3, N 1. С.49-57.
6. Сониясси Р., Сандра П., Шлеп К.. Анализ воды: органические микропримеси. С.-Пб: ТЕЗА, 1995. 248 с.
7. Ключев Н.А., Бродский Е.С.. Использование ХМС системы типа "ионная ловушка" в эколого-аналитическом контроле.// Зав. лаб. 1993. Т.59, N8. С. 1-6.
8. Lawrence H.Keith in "Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water". 1976. P. 671-707.
9. Питерских И.А., Кириченко В.И., Замуреенко В.А., Ключев Н.А., Бочаров Б.В. Определение чистоты гексахлорбензола при разработке стандартного образца на его основе.// Высокочистые вещества. 1990. N1. С. 169-174.
10. Филина О.Н., Лукашенко И.М., Калинин Г.А., Бродский Е.С., Ключев Н.А., Брагар М.С.. Исследование состава органических загрязнений в низовьях р.Днепр (Херсонская область).// Ж. экологич. химии. В печати.

* * * * *